

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

STIC-ILL

NO 133,985

From: Ceperley, Mary  
Sent: Saturday, March 01, 2003 1:25 PM  
To: STIC-ILL  
Subject: REFERENCE ORDER

PLEASE PROVIDE ME WITH A COPY OF EACH OF THE FOLLOWING REFERENCES THANKS.

V. POCHINOK ET AL  
UKR. KHIM. ZH. (RUSS. ED.)  
(1984), 50(3), 296-301.  
ISSN: 0041-6045.

1. TOLSKAYA ET AL  
KHIM GETEROTSIKL. SOEDIN  
(1974), (5), 640-642.  
CODEN: KGSSAQ.

*Mary E. (Molly) Ceperley  
Primary Examiner Art Unit 1641  
(703) 308-4239  
Office: CM1-8D15  
Mailbox: CM1-7E12*

09/898,885

4  
• 364 AGL  
3-3-R.C

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР

Химия  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
Соединений

1974 · 5

577—720

Май

Журнал основан в 1965 г. Выходит 12 раз в год

JUL 9 '74

U.S. DEPT. OF AGRICULTURE  
NATIONAL READING ROOM  
PROCUREMENT SECTION  
CURRENT SERIAL RECORDS

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗИНАТНЕ» • РИГА

УДК 547.789.6.07:668.8

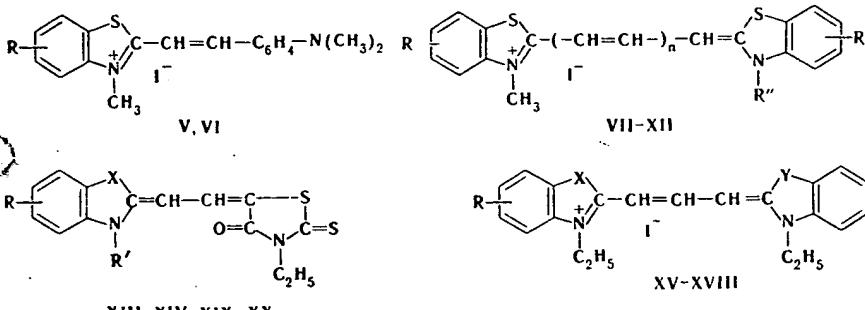
И. А. Ольшевская, В. Я. Починок

## СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ АЗИДОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### III\*. ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ АЗИДОВ БЕНЗТИАЗОЛА И БЕНЗИМИДАЗОЛА

Из четвертичных солей азидов бензтиазола и бензимидазола получены цианиновые красители, содержащие в положениях 5 или 6 бензазольного цикла азидные группы. Введение азидогруппы в молекулу красителя приводит к значительному батохромному эффекту. Табл. 2, библиогр. 9.

Йодметилаты 5-азидо- (I) и 6-азидо-2-метилбензтиазолов (II), йодэтилаты 5-азидо-1-фенил-2-метил- (III) и 6-азидо-1,2-диметилбензимидазолов (IV), описанные в работе<sup>2</sup>, использованы для синтеза цианиновых красителей, содержащих в положениях 5 или 6 бензазольного цикла азидные группы.



V R=5-N<sub>3</sub>; VI R=6-N<sub>3</sub>; VII R=5-N<sub>3</sub>, R'=H, R''=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n=0; VIII R=6-N<sub>3</sub>, R'=H, R''=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n=0; IX R=R'=5-N<sub>3</sub>, R''=CH<sub>3</sub>, n=1; X R=R'=6-N<sub>3</sub>, R''=CH<sub>3</sub>, n=1; XI R=5-N<sub>3</sub>, R'=H, R''=CH<sub>3</sub>, n=1; XII R=6-N<sub>3</sub>, R'=H, R''=CH<sub>3</sub>, n=1; XIII R=5-N<sub>3</sub>, R'=CH<sub>3</sub>, X=S; XIV R=6-N<sub>3</sub>, R'=CH<sub>3</sub>, X=S; XV R=5-N<sub>3</sub>, X=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Y=S; XVI R=6-N<sub>3</sub>, X=N-CH<sub>3</sub>, Y=S; XVII R=5-N<sub>3</sub>, X=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Y=CH=CH; XVIII R=6-N<sub>3</sub>, X=N-CH<sub>3</sub>, Y=CH=CH; XIX R=5-N<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; XX R=6-N<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=N-CH<sub>3</sub>.

В отличие от четвертичных солей азидов бензтиазола, четвертичные соли азидов бензимидазола не образуют симметричных карбоцианинов ни в уксусном ангидриде, ни в пиридине. При проведении реакции в нитробензоле в нашем случае происходит разрушение четвертичных солей азидов.

На основании данных ИК спектров цианиновых красителей (V—XX) можно заключить, что при переходе от четвертичных солей к цианиновым красителям азидогруппа в последних сохраняется и участвует в системе сопряжения. В ИК спектрах цианиновых красителей имеются полосы асимметричных валентных колебаний азидогруппы в области 2105—2123 cm<sup>-1</sup> (табл. 1 и 2).

Для выяснения вопроса о влиянии азидогруппы на окраску цианиновых красителей были использованы красители ряда бензтиазола, для которых получены стирилы (V, VI), монометинцианины (VII, VIII). Сим-

Соединение	$\lambda_{\max}$ , нм
V*	540
VI*	535
VII	430
VIII	434
IX*	576
X*	580
XI*	566
XII*	570
XIII*	530
XIV*	536

\* Синтез красителей см

Соединение	T. пл., °C	Брутто-формула
XV	214—215	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> IN <sub>6</sub> S
XVI	210—212	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> IN <sub>6</sub> S
XVII	—	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> IN <sub>6</sub>
XVIII	—	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> IN <sub>6</sub>
XIX	169—170	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O
XX	198—200	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O

метрические (IX, X) и цианины (XIII, XIV). удалось. Из сравнения телей и соответствующие выводы. Введено красителя приводящего в длинноволненно несколько больше, чем виях 5,5' или 6,6' тиакий эффект по сравнению соответственно (табл. лей, содержащих азиды незначительно отличаются.

В работе<sup>3</sup> отмечается 6,6'-замещенных тиакий пряжения заместителем атом азота, так и черезется проводником эл заместителей и не учитывается положения стоян сопряжения через атомы. объясняется большая в положениях 5,5' и 6,6' разница в максимуме положениях 5,5' и 6,6' азидогруппа в данном

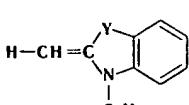
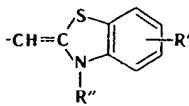
\* Сообщение II см.<sup>1</sup>

## ЛИЧЕСКИХ

## БЕНЗИАЗОЛА

азола получены  
5 бензазольного  
красителя при-  
лиогр. 9.

иазолов (II), йод-  
иметилбензимиди-  
нтара цианиновых  
зазольного цикла



-XVIII

VIII R=6-N<sub>3</sub>, R'=H,  
, R''=CH<sub>3</sub>, n=1; XI  
I; XIII R=5-N<sub>3</sub>, R'  
S, Y=S; XVI R=6-N<sub>3</sub>,  
R=6-N<sub>3</sub>, X=N-CH<sub>3</sub>,  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=N-CH<sub>3</sub>

ла, четвертичные  
их карбоцианинов  
едении реакции в  
ие четвертичных

исителей (V—XX)  
солям к цианино-  
ся и участвует в  
исителей имеются  
руппы в области

окраску цианино-  
бензтиазола, для  
(VII, VIII). сим-

Таблица 1

## Цианиновые красители азидов бензтиазола

Соединение	$\lambda_{\max}$ , нм	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\max}$ красителя без азидогруппы, нм ( $\lg \epsilon$ )	Батохром- ный сдвиг, нм	$\nu_{as} N_3$ , см <sup>-1</sup>
V*	540	4,70	528 (5,04) <sup>6</sup>	12	2123
VI*	535	4,74	528 (5,04) <sup>6</sup>	7	2116
VII	430	4,97	422 (4,91) <sup>7</sup>	8	2115
VIII	434	4,91	422 (4,91) <sup>7</sup>	12	2105
IX*	576	5,15	558 (5,15) <sup>8</sup>	18	2114
X*	580	5,15	558 (5,15) <sup>8</sup>	22	2110
XI*	566	5,07	558 (5,15) <sup>8</sup>	8	2120
XII*	570	5,09	558 (5,15) <sup>8</sup>	12	2114
XIII*	530	4,78	521 (4,96) <sup>6</sup>	9	2114
XIV*	536	4,79	521 (4,96) <sup>6</sup>	15	2120

\* Синтез красителей см.<sup>2</sup>

Таблица 2

## Цианиновые красители азидов бензимидазола

Соединение	Т. пл., °C	Брутто-формула	Найдено, %		Вычис-лено, %		$\lambda_{\max}$ , нм	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\max}$ красителя без азидо- группы, нм	Бато- хромный сдвиг, нм	$\nu_{as} N_3$ , см <sup>-1</sup>	Выход, %
			N	S	N	S						
XV	214—215	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> IN <sub>6</sub> S	14,6	5,6	14,2	5,4	522	5,03	517 <sup>9</sup>	5	2110	60
XVI	210—212	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> IN <sub>6</sub> S	16,0	6,2	15,8	6,0	522	—	500 <sup>9</sup>	22	2115	40
XVII	—	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> IN <sub>6</sub>	14,0	—	14,3	—	574	4,97	559 <sup>9</sup>	15	2110	50
XVIII	—	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> IN <sub>6</sub>	16,2	—	16,0	—	534	4,92	521 <sup>9</sup>	13	2112	57
XIX	169—170	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> OS <sub>2</sub>	18,8	13,9	18,9	13,9	524	5,13	511 <sup>9</sup>	5	2110	34
XX	198—200	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> OS <sub>2</sub>	21,6	16,4	21,9	16,1	526	—	511 <sup>9</sup>	15	2110	45

метрические (IX, X) и несимметрические (XI, XII) карбоцианины и мероцианины (XIII, XIV). Для имидацианинов такой серии получить не удалось. Из сравнения максимумов поглощения полученных нами красителей и соответствующих незамещенных красителей можно сделать следующие выводы. Введение азидогруппы в бензазольное кольцо цианинового красителя приводит к значительному смещению максимума поглощения в длинноволновую часть спектра, причем для тиацианинов оно несколько больше, чем для имидацианинов. Две азидогруппы в положениях 5,5' или 6,6' тиакарбоцианина вызывают вдвое больший батохромный эффект по сравнению с одной азидогруппой в положениях 5 или 6 соответственно (табл. 1). Максимумы поглощения цианиновых красителей, содержащих азидогруппы в положении 6 бензтиазольного кольца, незначительно отличаются от максимумов поглощения 5-замещенных.

В работе<sup>3</sup> отмечается, что незначительная разница в окраске 5,5'- и 6,6'-замещенных тиакарбоцианинов связана с равной возможностью сопряжения заместителей с полиметиновой целью красителя как через атом азота, так и через атом серы. Атом серы тиазольного кольца является проводником электронов только со стороны электронодонорных заместителей и не участвует или слабо участвует в сопряжении, если в этих положениях стоит электроноакцепторный заместитель<sup>4</sup>. Отсутствием сопряжения через атом серы для электроноакцепторных заместителей объясняется большая разница в окраске тиакарбоцианинов, содержащих в положениях 5,5' и 6,6' электроноакцепторные заместители. Небольшая разница в максимумах поглощения тиакарбоцианинов, содержащих в положениях 5,5' и 6,6' азидогруппы, дает основание предположить, что азидогруппа в данном случае играет роль электронодонорного замести-

теля. По числовому значению ее батохромный эффект приближается к эффекту ацетиламиногруппы<sup>4</sup>. Ацетиламиногруппа при введении в одно ядро тиакарбоцианина не вызывает девиации<sup>5</sup>. То же самое мы наблюдаем при введении в одно бензтиазольное ядро красителя азидогруппы.

Известно, что окраска мероцианинов углубляется при увеличении основности гетероциклического остатка, связанного с ядром роданина полиметиновой цепью. Тиамероцианины, содержащие в качестве заместителей азидогруппу, окрашены глубже (на 9—15 нм), чем незамещенные, что является косвенным подтверждением того, что азидогруппа выступает в роли электронодонорного заместителя. Сходство в оптическом отношении тиакарбоцианинов, содержащих в положениях 5,5' и 6,6' азидогруппу, можно объяснить равной возможностью сопряжения азидогруппы в этих красителях как через атом азота, так и через атом серы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-10 в таблетках с КBr, УФ спектры — на приборе СФ-4 в этаноле.

(3-Метил-5-азидобензтиазолил-2)-(3'-этилбензтиазолил-2')монометинцианин йодид (VII). Смесь 0,33 г (1 ммол) йодметилата б-азидо-2-метилбензтиазола, 0,38 г (1 ммол) этилтозилата 2-метилмеркаптобензтиазола и 1 ммол триэтиламина в абсолютном этаноле кипятят 30 мин. Уже при нагревании выпадает осадок красителя. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают спиртом. Выход 0,28 г (45%). Т. пл 262—264° (с разл., из этанола). Найдено: N 14,3; S 13,0%. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>IN<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено: N 14,2; S 13,0%.

(3-Метил-6-азидобензтиазолил-2)-(3'-этилбензтиазолил-2')монометинцианин йодид (VIII). Получают аналогично VII из 0,33 г (1 ммол) йодметилата б-азидо-2-метилбензтиазола и 0,38 г (1 ммол) этилтозилата 2-метилмеркаптобензтиазола. Выход 0,32 г (56%). Т. пл. 225—228° (с разл., из этанола). Найдено: N 14,1; S 13,2%. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>IN<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено: N 14,2; S 13,0%.

Несимметричные карбоцианины XV, XVI получают при нагревании эквимолекулярных количеств соответствующей четвертичной соли (III или IV) и 3-этил-2-формилметилен-бензтиазолина в уксусном ангидриде. Образовавшийся краситель фильтруют, промывают спиртом, эфиrom, а затем кристаллизуют из спирта (табл. 2).

Несимметричные карбоцианины XVII, XVIII получают при нагревании эквимолекулярных количеств соответствующей четвертичной соли (III или IV) и йодэтилата 2-ф-ацетанилидовинилхинолина в уксусном ангидриде в присутствии триэтиламина. Очищают хроматографированием раствора красителя в хлороформе на окиси алюминия 2-й степени активности (табл. 2).

Мероцианины XIX, XX получают нагреванием эквимолекулярных количеств соответствующих йодэтилатов III или IV и ацетанилидометилен-N-этилроданина в этаноле в присутствии триэтиламина. Очищают путем хроматографирования их хлороформных растворов на окиси алюминия 2-й степени активности (табл. 2).

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Ольшевская, В. Я. Починок, Н. А. Пасмурцева, Н. Ф. Пархоменко, Вісник Київськ. унів., 1973, сер. хім., № 14, 61.
2. И. А. Ольшевская, В. Я. Починок, Л. Ф. Авраменко, ХГС, 1968, 898.
3. Е. Д. Сыч, Л. П. Уманская, ЖОХ, 1963, 33, 80.
4. Е. Д. Сыч, Укр. хим. журн., 1952, 18, 159.
5. А. И. Киприанов, Докт. дис., Харьков, 1940.
6. А. И. Киприанов, Ф. А. Михайленко, ЖОХ, 1961, 31, 781.
7. А. И. Киприанов, И. К. Ущенко, ЖОХ, 1950, 20, 135.
8. А. И. Киприанов, Ф. А. Михайленко, ЖОХ, 1961, 31, 786.
9. А. В. Стеценко, Л. И. Филилеева, Укр. хим. журн., 1966, 32, 853.

УДК 547.869.2'789.6.07

В. В. Шавыр

### СИНТЕЗЫ В Г

#### XXXVII\*. НЕКОТОРЫЕ СВ 2-МЕТИЛМЕРКАПТО

Изучены некоторые реакции 2-метилмеркапто-3-метилтиазола с его спиртовой щелочью приводят сульфиду; расщепление с последующими мещенными фенотиазины. Библиог

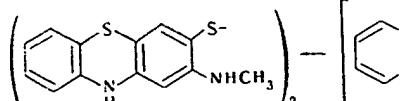
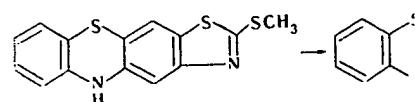
Продолжая исследование химии [4,5-*b*]фенотиазина<sup>2,3</sup>, мы изучил 2-метилмеркаптотиазоло[4,5-*b*]фенотиазин.

Известно, что четвертичные соли дают повышенной реакционной способности с 2-метилмеркаптотиазолом. Благодаря значительной концентрации углерода, связанного с алкильной группой, они легко вступают в реакции нуклеофильного присоединения.

Поскольку четвертичные соли дают повышенной реакционной способности с 2-метилмеркаптотиазолом. Благодаря значительной концентрации углерода, связанного с алкильной группой, они легко вступают в реакции нуклеофильного присоединения.

Нагреванием I с диметилсульфатом 2-метилмеркапто-3-метилтиазола в спирте в отличие от йодметилата в горячем спирте. Поэтому из проводили преимущественно на

При кипячении с водой II<sub>6</sub> или II<sub>6</sub> крепкого раствора щелочи 3-метил-2,3-дигидротиазол-4-тион-2 (IV) был синтезирован раствором сернистого натрия. F



VII

II<sub>2</sub> x = I, 6 x = CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>; III x = O; IV

\* Сообщение XXXVI см.!